Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume 1, № (96)

MATHÉMATIQUES

SUR UN THÉORÈME DE P. MONTEL

Par A. BERMANT

(Présenté par I. M. Vinogradow, de l'Académie)

1. En s'appuyant sur la méthode des familles normales, P. Montel (1) a démontré le théorème suivant:

Considérons une suite régulière * d'anneaux (D_i) ayant pour centre commun le point $w = 0$ et des fonctions

$$w = F(z) = \alpha z + \dots, \qquad |\alpha| = 1, \qquad (F)$$

holomorphes à l'intérieur du cercle unité. On peut faire correspondre à chaque anneau D_n de la suite un anneau D_{n+p} tel que chaque fonction de la famille (F) ne couvrant pas D_n couvre D_{n+p}.

Pour la démonstration de ce théorème et des théorèmes analogues on peut évidemment prendre pour base l'existence d'une fonction holomorphe dans le cercle unité qui couvre tout le plan à distance finie w sauf deux de ses points. Alors, en s'appuyant sur quelques propriétés des fonctions modulaires, on peut dans certains cas trouver les valeurs exactes des constantes qu'on rencontre naturellement dans les théorèmes indiqués (2). Dans la présente Note je me propose de généraliser le théorème de P. Montel et en tenant compte des propriétés des fonctions modulaires trouver les constantes exactes dans certains théorèmes de recouvrement, et en particulier d'étendre le théorème de Szegö sur les fonctions univalentes au cas de la famille (F).

2. Lemme. Soient E_1 et E_2 deux ensembles fermés, situés dans une partie finie du plan w et n'ayant pas de point commun; soit $w = f(z)$ une fonction régulière dans $|z| < 1$, $f(0) = 0$. Si les valeurs de $f(z)$ dans $|z| < 1$ ne couvrent ni E_1, ni E_2, on a

$$|f'(0)| \leqslant L(E_1, E_2)$$

où L ne dépend que des ensembles E_1 et E_2.

En vertu du principe de Lindelöff on a

$$L(E_1, E_2) = \max_{w_1 \subset E_1,\ w_2 \subset E_2} \sigma(w_1, w_2)$$

* Nous dirons avec P. Montel que cette suite est régulière dans le cas où le rayon du cercle extérieur de l'anneau D_i tend vers zéro lorsque i augmente indéfiniment.

où $\sigma(w_1, w_2)$ est le module de la dérivée au point $z = 0$ de la fonction modulaire définie dans le cercle unité qui est nulle à l'origine des coordonnées et qui ne prend pas les valeurs w_1, w_2, ∞.

On en déduit le

Théorème I. *Chaque fonction de la famille* (F) *couvre dans le plan* w *l'ensemble* $k E_1$ *ou bien l'ensemble* kE_2, k *étant un nombre quelconque vérifiant les conditions*

$$0 < k < A(E_1, E_2) = \frac{1}{L(E_1, E_2)}.$$

Nous dirons que la famille $\mathcal{E}$ des ensembles fermés E est régulière si

1) à chaque ensemble E de la famille correspond un nombre positif K tel que chaque ensemble kE appartient à la famille, $k > 0$ étant un nombre quelconque qui ne surpasse pas K,

2) au moins deux ensembles de la famille n'ont aucun point commun.

Théorème II. *Pour chaque famille régulière* $\mathcal{E}$ *il existe une constante* $\delta(\mathcal{E}) > 0$ *qui ne dépend que de* $\mathcal{E}$ *telle que pour chaque nombre* δ', $0 < \delta' < \delta$, *on peut trouver deux ensembles de la famille* $\mathcal{E}$ *de diamètres supérieurs à* δ' *et tels que chaque fonction de la famille* (F) *couvre l'un au moins de ces ensembles.*

Prenons deux ensembles arbitraires E_1 et E_2 de la famille $\mathcal{E}$. Soient K_1 et K_2 les valeurs correspondantes de K. Désignons par $\delta(E_1, E_2)$ le plus petit des diamètres des ensembles E_1 et E_2 et par $\mu(E_1, E_2)$ le plus petit des trois nombre K_1, K_2, $A(E_1, E_2)$. Alors

$$\max_{E_1 \subset \mathcal{E},\ E_2 \subset \mathcal{E}} [\mu(E_1, E_2) \cdot \delta(E_1, E_2)] = \mu(E_1', E_2') \cdot \delta(E_1', E_2') = \delta(\mathcal{E}).$$

Les ensembles $[\mu(E_1', E_2') - \varepsilon] \cdot E_1'$ et $[\mu(E_1', E_2') - \varepsilon] \cdot E_2'$ sont les ensembles cherchés; ε est un nombre positif aussi petit qu'on veut ou bien il est nul.

La constante $\delta(\mathcal{E})$ est exacte dans le sens qu'on peut toujours trouver une fonction de la famille ne couvrant ni l'un ni l'autre des deux ensembles quelconques de $\mathcal{E}$ si leurs diamètres surpassent $\delta(\mathcal{E})$.

Remarques: 1) Dans l'énoncé du théorème II on peut remplacer le mot «diamètre» par «distance du point $w = 0$» ou bien par «aire» etc.

2) il suit du théorème II que chaque fonction de la famille (F) couvre un certain ensemble de la famille régulière $\mathcal{E}$, le diamètre de cet ensemble (la distance de $w = 0$) étant au moins égal à un nombre qui ne dépend que de $\mathcal{E}$. Cependant l'intérêt du théorème II consiste en ce qu'il permet d'exprimer explicitement les constantes définies par ce théorème.

3) La famille des ensemble $aE + b$, E étant un ensemble fermé, a et b deux nombres complexes arbitraires, est évidemment régulière, donc le théorème II s'applique. On a

$$\delta(E) = \max [\delta(a_1 E + b_1,\ a_2 E + b_2) \cdot A(a_1 E + b_1, a_2 E + b_2)],$$

où $\delta(a_1 E + b_1, a_2 E + b_2)$ est le plus petit (par exemple) des diamètres des ensembles $a_1 E + b_1$ et $a_2 E + b_2$, (a_1, b_1; a_2, b_2 sont des nombres complexes arbitraires).

En particulier, il existe dans le plan w deux cercles bien déterminés vérifiant les conditions de recouvrement, c'est-à-dire tels que chaque fonction $F(z)$ qui ne couvre pas l'un d'eux couvre nécessairement l'autre,

et que leurs diamètres surpassent un certain nombre donné $\gamma' > 0$ inférieur à un nombre fixe $\gamma > 0$. Le nombre γ défini comme il a été indiqué précédemment est une constante exacte.

3. Théorème III. *Soit M un ensemble fermé ne contenant pas l'origine, et $\mathcal{E}$ une famille régulière d'ensembles fermés E. Une fonction quelconque de la famille (F) qui ne couvre pas M couvre un certain ensemble E dont le diamètre surpasse un nombre donné $\delta' > 0$ inférieur à $\delta(M, \mathcal{E}) > 0$, où $\delta(M, \mathcal{E})$ ne dépend que de M et de $\mathcal{E}$.*

Remarquons que $A(M, 0) = \infty$. Donc $\mathcal{E}$ contient des ensembles E_i pour lesquels $A(M, E_i) > 1$. Chacun de ces ensembles vérifie avec l'ensemble M les conditions de recouvrement. Il reste à choisir parmi ces ensembles soit celui dont le diamètre est le plus grand, soit celui dont le diamètre est supérieur à $\delta(M, \mathcal{E}) - \varepsilon$, $\varepsilon > 0$ étant aussi petit qu'on veut.

Remarques: 1) On peut prendre ici des conditions moins restrictives pour définir la régularité de la famille $\mathcal{E}$, à savoir: on peut dire qu'une famille est régulière s'il correspond à chaque ensemble $E \subset \mathcal{E}$ une suite de nombres $k_1, k_2, \ldots, k_n \to 0$ tels que chaque ensemble $k_i E$ appartient à la famille.

2) du théorème III on peut déduire les théorèmes de Montel et Landau (3). Dans les cas, quand il s'agit de la distance de l'origine, l'anneau (le cercle, la circonférence) qui vérifie les conditions du théorème est celle des racines de l'inégalité $A(M, E_i) > 1$ qui est la plus éloignée de $w = 0$, ou bien celle, dont la distance de $w = 0$ surpasse $\rho - \varepsilon$, ρ étant la plus grande des distances de $w = 0$ des anneaux vérifiant l'égalité $A(M, E_i) = 1$; $\varepsilon > 0$ est aussi petit qu'on veut.

On obtient d'une manière analogue le

Théorème IV. *Quelle que soit la fonction $F(z)$ qui ne couvre pas le cercle $|w| \leqslant d(\alpha) - \varepsilon$, elle couvre le cercle $|w - \alpha| \leqslant d(\alpha) - \varepsilon$, où α est un certain point du plan w, $d(\alpha)$ un nombre positif qui ne dépend que de α et $\varepsilon > 0$ aussi petit qu'on veut.*

Tous les théorèmes indiqués subsistent pour les fonctions méromorphes si l'on considère partout trois ensembles au lieu de deux.

4. Donnons une expression analytique pour $A(E_1, E_2)$. En désignant, comme on le fait habituellement, par $\nu(t)$ une branche arbitraire de la fonction inverse à la fonction modulaire, on obtient (2)

$$\sigma(w_1, w_2) = |w_2| \varphi(t) \frac{1}{|t(t-1)|} = \varphi\left(\frac{w_2}{w_1}\right) \frac{|w_1|^2}{|w_2 - w_1|},$$

où

$$\varphi(x) = \frac{2I\nu(x)}{|\nu'(x)|},$$

$$t = 1 - \frac{w_2}{w_1}.$$

Il en résulte

$$A(E_1, E_2) = \min_{\substack{w_1 \subset E_1 \\ w_2 \subset E_2}} \frac{1}{\varphi\left(\frac{w_2}{w_1}\right)} \frac{|w_2 - w_1|}{|w_1|^2}.$$

En tenant compte de l'évaluation de Hurwitz, on a

$$A(E_1, E_2) > \min \tfrac{1}{16} |w_2 - w_1|^{\frac{1}{2}} |w_1|^{\frac{7}{6}} |w_2|^{-\frac{8}{3}}.$$

En tenant compte de cette inégalité, on peut en vertu du théorème II affirmer, par exemple, que les circonférences $|w| = k \cdot 0.017$ et $|w| =$

$= k \cdot 0.021$ vérifient les conditions de recouvrement quel que soit k, $0 < k \leqslant 1$. Donc, en particulier la constante du théorème de Landau est supérieure à 0.017.

On peut d'ailleurs donner quelques théorèmes exacts sur l'allure de $\sigma(w_1, w_2)$ et $\varphi(x)$. Indiquons les suivants:

A) $\varphi(x_1) < \varphi(x_2)$, $0 \leqslant x_1 < x_2 \leqslant \frac{1}{2}$. La fonction $\varphi(x)$ atteint sur le segment (0,1) son maximum égal à $\frac{\Gamma^4\left(\frac{1}{4}\right)}{8\pi^2}$ pour $x = \frac{1}{2}$;

(*B*) $\sigma(w_1, w_2') < \sigma(w_1, w_2'')$, $|w_2'| < |w_2''|$, $\arg w_2' = \arg w_2'' = \arg w_1 + \pi$;

(*C*) $\sigma(w_1, w_2') < \sigma(w_1, w_2'')$, $|w_2'| < |w_2''| \leqslant |w_1|$, $\arg w_2' = \arg w_2'' = \arg w_1$;

(*D*) $\sigma(w_1, w_2') < \sigma(w_1, w_2'')$, $|w_2'| = |w_2''| = |w_1|$, $|\arg w_2' - \arg w_1| > |\arg w_2'' - \arg w_1|$.

5. Ces théorèmes permettent de démontrer facilement les théorèmes suivants sur le recouvrement:

Théorème V. *Une fonction quelconque de la famille* (*F*) *couvre soit un point* α, $\alpha > 0$, *soit un intervalle ouvert de l'axe réel négatif* $(\beta, 0)$, *où* $\beta \leqslant \alpha w_1$, w_1 *étant la racine négative de l'équation*

$$\sigma(1, w) = \frac{1}{\alpha}.$$

La longueur minimum de l'intervalle couvert $l(\alpha) = \alpha |w_1|$ est une fonction décroissante de α. On a d'ailleurs $l(0) = \infty$, $l(\infty) = 0$, $l(A_1) = A_1 =$

$$= \frac{2}{\varphi(2)} = \frac{4\pi^2}{\Gamma^4\left(\frac{1}{4}\right)} \approx 0.228.$$

Si α est assez petit, on a assymptotiquement $l(\alpha) \sim \alpha e^{\frac{1}{2\alpha}}$. Il suit du théorème V qu'une fonction quelconque $F(z)$ couvre soit un intervalle ouvert $(-w', w')$, $|w'| = A_1$, soit un intervalle ouvert $(0, w'')$, $|w''| > A_1$, $\arg w'' = \arg \pm w'$. Cette proposition donne un complément essentiel du théorème de W. Rogosinsky (4) qui a démontré que $F(z)$ couvre soit le point w, soit le point $-w$, $|w| < A_1$.

En cherchant la résolution du problème de minimum de l'expression $\alpha + l(\alpha)$, $0 < \alpha < \infty$, on obtient un théorème qui est une extension du théorème de Szegö (5) sur les fonctions univalentes au cas des fonctions de la famille (*F*).

Théorème VI. *Chaque fonction* $F(z)$ *couvre un intervalle ouvert d'une droite quelconque passant par le point* $w = 0$ *et contenant intérieurement ce point, la longueur de l'intervalle est au moins égale à*

$$2A_1 = \frac{4}{\varphi(2)} \approx 0.456.$$

La constante $(= 2A_1)$ du théorème ne peut être améliorée.

On démontre de même les théorèmes:

Théorème VII. *Une fonction quelconque* $F(z)$ *couvre soit un point* α, $\alpha > 0$, *soit un intervalle ouvert de l'axe réel positif* $(0, \beta)$, *où* $\beta \geqslant \alpha w_1$, w_1 *étant la plus petite racine positive de l'équation*

$$\sigma(1, w) = \frac{1}{\alpha}.$$

En particulier, la fonction $F(z)$ couvre soit un point α, $0 < \alpha < A_1$, soit le segment $\left(0, \frac{\alpha}{2}\right)$.

Théorème VIII. *Une fonction quelconque $F(z)$ couvre soit un point α, $\alpha > 0$, soit un arc $\theta \leqslant \arg w \leqslant 2\pi - \theta$ de la circonférence $|w| = \alpha$, où*

$$\alpha < \frac{1}{\sigma(1, e^{i\theta})}.$$

Théorème IX. *Une fonction quelconque $F(z)$ couvre soit un point α, $0 < \alpha < A_1$, soit un arc $\theta < \arg w < 2\pi - \theta$ de la circonférence $|w| = \alpha$, où θ est la racine de l'équation*

$$\sigma(\alpha, \alpha e^{i\theta}) = 1.$$

$\theta = \theta(\alpha)$ est une fonction croissante de α, $0 < \alpha < A_1$.

Institut Mathématique
W. A. Stekloff,
Académie des Sciences de l'URSS.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 11. VI. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] P. Montel, Ann. Sc. de l'École Normale Sup. (3), XLVI (1929). [2] A. Bermant et M. Lavrentieff, Rec. Math., 42: 4, 435 (1935). [3] E. Landau, Rendiconti del Cir. mat. di Palermo, XLVI, 347 (1922). [4] W. Rogosinsky, Schriften d. Königsberger Gel. Gesellschaft, Nat. Kl., H. 1 (1931). [5] G. Szegö, Deutsche Math. Ver. 31, *42*, (1922); 32, *45* (1923).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

MATHEMATIK

ÜBER EINIGE KLASSEN VON LINEAREN OPERATIONEN

Von L. KANTOROVIČ (KANTOROVITSCH)

(Vorgelegt von S. N. Bernstein, Mitglied der Akademie, d. 19. V. 1936)

Vorliegende Mitteilung ist einer weiteren Entwicklung der Theorie der linearen Operationen in halbgeordneten Räumen gewidmet (1). Die Elemente dieser Theories ind in meinen vorangehenden Arbeiten gegeben (2). Im § 1 dieser Mitteilung gebe ich einige Ergänzungen zur Theorie der halbgeordneten Räume.

§ 1. Es sei Y ein halbgeordneter linearer Raum, abgekürzt (S_5) [die Axiome I—V(1) werden erfüllt]. Im Raume Y ist die gewöhnliche Konvergenz (o)-Konvergenz $y_n \to y$, und die topologische Konvergenz, (t)-Konvergenz $y_n \to y\ (*)$ definiert *.

Nehmen wir nun an, dass allen Elementen $y \geqslant 0$ irgendwelche reelle Zahl $\rho(y) \geqslant 0$ entspricht. Diese Zahl $\rho(y)$ wird als endlich vorausgesetzt, falls y endlich ist. Wir setzen voraus, dass $\rho(y)$ drei Bedingungen erfüllt:

1) $\rho(y) = 0$ dann und nur dann, wenn $y = 0$ ist;

2) $\rho(y_2) > \rho(y_1)$, falls $y_2 > y_1$ ist;

3) $\rho(y_n) \to \rho(y)$, falls $y_n \to y$ monoton.

Die Funktion ρ nennen wir dann eine metrische Funktion. Den Raum Y, in dem die metrische Funktion definiert ist, bezeichnen wir als Raum der Klasse R_3. Es lässt sich beweisen, dass jeder Raum der Klasse R_3 regulär—vom Typus (S_6)—ist [Axiome I—VI(1)]. Mit R_4 bezeichnen wir weiter die Klasse derjenigen Räume, in welchen die Funktion ρ noch der folgenden Bedingung genügt:

4) Falls $\rho(y_n) \to 0$ und $y \geqslant$ beliebig ist, so gilt

$$\rho[\sup(y,\ y_n)] \to \rho(y).$$

In Räumen dieser Art ist $y_n \to y\ (*)$ äquivalent mit

$$\rho(|y_n - y|) \to 0.$$

---

* Die topologische Konvergenz bezeichnen wir manchmal auch als $(*)$-Konvergenz.

Mit R_5 bezeichnen wir schliesslich die Klasse derjenigen Räume, in denen ρ der Homogenitätsbedingung genügt:

5) Ist $\lambda > 0$ reell, so ist $\rho(\lambda y) = \lambda \cdot \rho(y)$.

In einem solchen Raum gilt die folgende wichtige Behauptung: *Damit die Menge E «(t)-beschränkt»* [3] *sei, d. h. damit aus $y_n \in E$ und $\lambda_n \to 0$, $\lambda_n y_n \to 0$ $(*)$ folge, ist notwendig und hinreichend, dass die Menge der Zahlen $\{\rho(y)\}$ $(y \in E)$ beschränkt sei* *.

Andererseits werden wir die Banach'schen Räume [4] benötigen. Dieses ist eine lineare Menge, in welcher die Norm des Elementes, $\|y\| \geqslant 0$, definiert ist, wobei die nachstehenden Bedingungen erfüllt werden:

1) $\|y\| = 0$ dann und nur dann, wenn $y = 0$ ist;
2) $\|\lambda y\| = |\lambda| \cdot \|y\|$;
3) $\|y_1 + y_2\| \leqslant \|y_1\| + \|y_2\|$.

In einem solchen Raum ist die Konvergenz nach der Norm, die (b)-Konvergenz, definiert: $y_n \to y\,(b)$ falls $\|y_n - y\| \to 0$. Ist der Raum ausserdem voll, so heisst er ein Raum vom Typus (B). Ist Y ein Raum vom Typus (B) und gleichzeitig ein lineares halbgeordnetes System S_4 [Axiome I—IV [1]] und ist dabei die Bedingung

1) $\|y_1\| \leqslant \|y_2\|$, falls $|y_1| \leqslant |y_2|$,

erfüllt, so bezeichnen wir Y als Raum der Klasse B_1. Wird für eine Gruppe von Elementen $K = (y_1, y_2, \ldots, y_n)$ die Komplexnorm $\|K\| = \|\sup(|y_1|), \ldots, |y_n|)\|$ eingeführt, so stellt ein solcher Raum einen komplexnormierten Raum, im Sinne von B. Vulich [5], dar. In einem solchen Raum ist neben der (b)-Konvergenz noch die (k)-Konvergenz definiert:

$$y_n \to y\,(k), \text{ falls } \lim_{n,m\to\infty} \|y_n - y,\ y_{n+1} - y, \ldots, y_m - y\| = 0.$$

Wenn endlich im Raume Y noch die Bedingung

2) $\|y_n\| \to 0$, falls $y_n \to 0$ abnehmend,

erfüllt wird, so werden wir den Raum Y einen Raum vom Typus B_2 nennen. In einem solchen Raume fällt die (b)-Konvergenz mit der (t)-Konvergenz und die (k)-Konvergenz mit der (0)-Konvergenz [6] zusammen. Ein Raum vom Typus B_2 wird offenbar auch vom Typus R_5 sein.

Es seien nun einige Spezialfälle von Räumen der oben betrachteten Typen angegeben.

Jede lineare Untermenge der Menge von messbaren Funktionen bildet einen Raum vom Typus S_5, falls noch die Bedingung erfüllt wird, dass mit einer Funktion auch alle diejenigen Funktionen in die Menge eingehen, die sie absolut genommen nicht übersteigen. Hier heben wir insbesondere den Raum der beschränkten messbaren Funktionen $\tilde{M}$ hervor. Darin ist die (o)-Konvergenz die beschränkte Konvergenz fast überall, und die (t)-Konvergenz die beschränkte Konvergenz nach Mass.

---

* Wenn im folgenden von den Räumen R_5 die Rede sein wird, so wird gewöhnlich gerade das Bestehen dieser Behauptung von Wichtigkeit sein. Daher ist es geboten, darauf hinzuweisen, dass diese Behauptung auch bei einer schwächeren Bedingung als 5) erfüllt wird. Es genügt nämlich, dass

$$(1 + k)\,\rho(y) \leqslant \rho(2y) \leqslant (Ky);\ k > 0;\ K < +\infty \text{ sei.}$$

Es sei $T(u)$ eine stetige monoton wachsende Funktion mit $T(0) = 0$, für welche noch die Bedingung $T(2u) < KT(u)$ erfüllt wird. Für die messbare auf eine messbare Menge E definierte Funktion $\varphi(t)$ setzen wir $\rho_T(\varphi) = \int_E T(|\varphi(t)|)\, dt$. Mit L^T bezeichnen wir die Menge derjenigen Funktionen φ, für welche $\rho_{T'}(\varphi)$ endlich ist. Dann bildet die Menge L_T einen Raum vom Typus R_4. Bei $T(u) = \frac{u}{1+u}$ erhält man speziell den Raum S aller messbaren Funktionen. Bei $T(u) = u^p\ (0 < p < +\infty)$ erhält man den Raum L_p der Funktionen, deren p-te Potenz summierbar ist. Hier ist es bequemer,

$$\rho_p(\varphi) = \left\{ \int_E |\varphi(t)|^p\, dt \right\}^{\frac{1}{p}}$$

lediglich anzunehmen; dann wird L^p ein Raum vom Typus R_5. Ist dabei $p \geqslant 1$, so ist L^p ein Raum vom Typus B_2.

Von den übrigen speziellen Räumen, die wir gebrauchen werden, erwähnen wir die folgenden: 1) den Raum C der stetigen Funktionen, 2) den Raum M der beschränkten Funktionen, 3) den Raum M^* der beschränkten messbaren Funktionen, 4) den Raum V der Funktionen von beschränkter Variation, 5) den Raum l^p $(p \geqslant 1)$ der unendlichen Zahlenfolgen $y = \{\eta^{(k)}\}$, für welche $\sum_k |\eta^{(k)}|^p < +\infty$ ist. Die ersten drei Räume sind vom Typus B_1; ihre Definition ist in der Arbeit von Banach (4) gegeben. Die Räume 4) und 5) sind in meinen Mitteilungen (7) definiert worden.

§ 2. Wir werden im folgenden additive und homogene Operationen $y = U(x)$ betrachten, die einen Raum X in einen anderen Raum Y überführen, d. h. Operationen, für welche die Beziehung $U(\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2) = \lambda_1 U(x_1) + \lambda_2 U(x_2)$ erfüllt ist. X und Y sind hier Räume von einem der in § 1 betrachteten Typen. Die Stetigkeit der Operation kann, infolge des Vorhandenseins von verschiedenen Arten der Konvergenz auf verschiedene Weise definiert werden. Es seien X und Y Räume vom Typus S_5. Dann werden wir sagen, dass U eine (t, o)-stetige Operation oder eine Operation der Klasse H_t^o $(U \in H_t^o)$ ist; $U(x_n) \to U(x)$ gilt, wenn $x_n \to x\ (*)$. Analog werden die Klassen H_0^o und H_t^t definiert. Man bemerkt leicht, dass $H_0^t = H_t^t$ ist. Es ist augenscheinlich klar, dass $H_t^o \subset H_0^o \subset H_t^t$. Bemerken wir ausserdem, dass $H_t^o = H_0^o = H_t^t$ wird, wenn im Raume Y die (t)-Konvergenz mit der (0)-Konvergenz zusammenfällt, insbesondere wenn Y ein Raum von reellen Zahlen ist und es sich um Funktionale handelt.

Sind X und Y Räume vom Typus B_1, so können, entsprechend den darin existierenden Arten der Konvergenz, drei Typen von Operationen: H_b^k, H_k^k, H_b^b, eingeführt werden. Es ist wiederum $H_k^b = H_b^b$, $H_b^b \subset H_k^k \subset H_b^b$. Die Klasse H_b^b wird in der Arbeit von Banach (4) untersucht, die Klassen H_b^k und H_k^k sind in den Arbeiten von B. Wulich (5) betrachtet worden. Gehören endlich die Räume X und Y verschiedenen Typen an, so könne man gemischte Klassen etrachten, z. B. H_b^o, H_t^b u. s. w. Bemerken wir schliesslich, dass in dem alle, wenn X und Y beide Räume von Typus B_2 sind, es im ganzen drei Klassen von Operationen gibt:

1) $H_l^0 = H_b^0 = H_l^k = H_b^k$; 2) $H_0^0 = H_k^0 = H_0^k = H_k^k$; 3) $H_l^l = H_b^l = H_l^b = H_b^b$.

Wir führen nun einige Sätze an, welche die Bedingungen dafür geben, dass eine Operation der einen oder anderen Klasse angehöre.

Satz 1. *Ist* $X \in B$, $Y \in S_6$, *so ist für* $U \in H_b^0$ *notwendig und hinreichend, dass* $\sup_{||x||=1} |U(x)| = ||U|| < +\infty$ *werde.*

Die Grösse $||U||$ ist ein Element von Y; wir werden sie als Norm der Operation bezeichnen.

Satz 2. $X \in R_5$, $Y \in S_6$. *Dann ist* $U \in H_l^0$ gleichbedeutend mit

$$\sup_{\rho(|x|)\leqslant 1} |U(x)| < +\infty.$$

Satz 3. $X \in B$, $Y \in R_3$, $U \in H_b^0$ *ist gleichbedeutend mit*

$$\sup_{||x_i||\leqslant 1\ (i=1,2,\ldots,n)} \rho[\sup(|U(x_1)|, \ldots, |U(x_n)|] < \rho(+\infty).$$

Dabei ist

$$\sup_{||x_i||\leqslant 1} \rho[\sup(|U(x_1)|, \ldots, |U(x_n)|] = \rho(||U||).$$

Satz 4. $X \in B$, $Y \in B_1$, $U \in H_b^k$ *ist gleichbedeutend mit*

$$\sup_{||x_i||=1} ||U(x_1), \ldots, U(x_n)|| = \sup_{||x_i||=1} ||\sup(|U(x_1)|, \ldots, |U(x_n)|)|| = \\ = ||U||_b^k < +\infty.$$

Satz 5. $X \in B$, $Y \in B_2$, $U \in H_b^k = H_b^0$ *ist gleichbedeutend mit*

$$\sup_{||x_i||=1} ||U(x_1), \ldots, U(x_n)|| = ||U||_b^k = \Big|\Big|\,||U||\,\Big|\Big| < +\infty.$$

Satz 6. $X \in B$, $Y \in B$, $U \in H_b^b$ *ist gleichbedeutend mit*

$$||U||_b^b = \sup_{||x||=1} ||U(x)|| < +\infty.$$

Satz 7. $X \in R_5$, $Y \in R_5$, $U \in H_l^l$ *ist gleichbedeutend mit*

$$\sup_{\rho(|x|)\leqslant 1} \rho(|U(x)|) < +\infty.$$

Satz 8. $X \in S_6$, $Y \in S_5$, $U \in H_0^0$ *ist gleichbedeutend mit*

$$\sup_{|x|\leqslant x'} |U(x)| < +\infty \text{ für jedes } x' > 0.$$

Folgerung. Jede positive Operation, d. h. jede Operation, für welche $U(x') \geqslant 0$ bei $x' \geqslant 0$ ist, gehört der Klasse H_0^0 an.

Satz 9. $X \in S_6$, $Y \in S_5$. *Für* $U \in H_0^0$ *ist notwendig und hinreichend, dass* $|U(x)| \leqslant U_1(x)$ $(x > 0$ *beliebig) sei, wo* U_1 *eine positive Operation ist. Die kleinste von diesen Operationen* U_1 *ist* $U_1 = |U|$.

Satz 10. $X \in R_5$, $Y \in R_5$. *Für* $U \in H_0^0$ *ist notwendig und hinreichend, dass*

$$||U||_0^0 = \sup_{\substack{x_1+\ldots+x_n=x \\ x_i\geqslant 0;\ \rho(x)\leqslant 1}} \rho(|U(x_1)| + \ldots + |U(x_n)|) < +\infty \text{ sei.}$$

Satz 11. *$X \in B_1$, $Y \in B_1$. Für $U \in H_k^k$ ist notwendig und hinreichend, dass*

$$\| U \|_k^k = \sup_{\|x_1, \ldots x_n\| \leqslant 1} \| (U(x)_1, \ldots, U(x_n)) \| < +\infty \text{ sei.}$$

Satz 12. *$X \in B_2$, $Y \in B_2$. Für $U \in H_k^k = H_0^0$ ist notwendig und hinreichend, dass*

$$\| U \|_k^k = \sup_{\substack{x \geqslant 0 \\ \|x\| = 1}} \left[\sup_{|x_i| \leqslant x} \| U(x_1), \ldots, U(x_n) \| \right] < +\infty \text{ sei.}$$

Dann wird

$$\| U(x_1), \ldots, U(x_n) \| \leqslant \| U \|_k^k \, \| x_1, x_2, \ldots, x_n \| .$$

Dabei ergibt sich, dass $\| U \|_k^k = \| U \|_0^0 = \| \, | U | \, \|_b^b$, wo $| U |$ die in Satz 9 erwähnte Operation ist.

Es sei bemerkt, dass ein Teil der hier angefürten Sätze bereits bekannt ist. Satz 6 ist der Hauptsatz von Banach (4), die Sätze 4 und 12 befinden sich in den Arbeiten von B. Vulich (5), die Sätze 1, 8 und 9 in meinen früheren Mitteilungen (2).

Wie wir sahen, gibt es im allgemeinen Fall drei Klassen linearer Operationen, welche einen Raum in einen anderen überführen. Wenn jedoch die Räume X und Y noch gewissen zusätzlichen Bedingungen genügen, kann ein Susammenfallen dieser Klassen stattfinden. Wir führen nun einige Sätze an, welche die hinreichenden Bedingungen für das Zusammenfallen der Klassen bieten.

Satz 13. *Ist $X \in B_1$, $Y \in B_1$ und ist bei x_1, $x_2 \geqslant 0$, die Bedingung $\| x_1 + x_2 \| = \| x_1 \| + \| x_2 \|$ erfüllt, dann ist $H_b^b = H_k^k$.*

Satz 14. *Es sei $X \in R_5$, $Y \in R_5$ (oder B_1) und $\rho[\sup(|y_1|, |y_2|)] = \sup[\rho(|y_1|), \rho(|y_2|)]$. Dann ist $H_t^t = H_t^0 = H_0^0$ (entsprechend $H_t^b = H_t^k = H_0^k$).*

Satz 15. *Es sei $X \in B_1$, $Y \in B_1$ (oder S_6) und jede nach der Norm beschränkte, [(t)-beschränkte] Menge $E = \{ y \}$ in Y sei einfach beschränkt, d. h. es existiere ein $y_0 \in Y$ derart, dass $| y | \leqslant y_0$ für $y \in E$. Dann ist $H_b^k = H_k^k$ (bezw. $H_b^t = H_b^0$).*

Anmerkung. Satz 13 lässt sich bei $X = L$, V, l, Satz 14 bei $Y = M$, C, M^*, Satz 15 bei $X = M$, C, $\tilde{M}$, M^*, Lip^1 anwenden.

Schliesslich führen wir noch einen Satz an, der besagt, dass eine aus linearen Operationen zusammengesetzte Operation ebenfalls linear ist.

Satz 16. *Es seien $y = U_1(x)$ und $z = U_2(y)$ zwei Operationen, welche den Raum X in Y, bezw. Y in Z überführen. X, Y, Z sind hier Räume vom Typus S_5. Dann wird die zusammengesetzte Operation $z = U(x) = U_2(U_1(x))$ eine lineare Operation, wobei,*

wenn $U_1 \in H_t^t$, $U_2 \in H_t^0$, *so* $U \in H_t^0$,
wenn $U_1 \in H_t^t$, $U_2 \in H_t^t$, *so* $U \in H_t^t$,
wenn $U_1 \in H_0^0$, $U_2 \in H_0^0$, *so* $U \in H_0^0$,
wenn $U_1 \in H_t^0$, $U_2 \in H_0^0$, *so* $U \in H_t^0$.

Institut für Mathematik und Mechanik der
Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 19. V. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] L. Kantorovitch, C. R., **202,** 813. [2] L. Kantorovič (Kantorovitch), C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 1—2 (1935); I, 7 (1936). [3] Mazur und Orlicz, Studia Math., **4,** 152. [4] S. Banach, Théorie des opérations linéaires, Varsovie (1932). [5] B. Vulich, C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 8—9 (1935); Annals of Mathem. (im Druck). [6] L. Kantorovič (Kantorovitch), C. R. Acad. Sci. URSS, II, 1 (1936). [7] L. Kantorovič (Kantorovitch), C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 1—2 (1935); C. R., **201,** 1457.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

PHYSICAL CHEMISTRY

THE VELOCITY OF HYDROLYSIS OF CHLORINE

By E. A. ŠILOV and S. M. SOLODUŠENKOV

(Communicated by N. N. Semenov, Member of the Academy, 7. V. 1936)

I. The Direct Determination

Recently Šilov and Kupinskaja [1] have stated that the velocity of hydrolysis of chlorine cannot be determined by usual methods of chemical kinetics. As shown in the present work, it become possible to measure this rapid reaction by the flowing stream method of Hartridge and Roughton [2] developed in several recent investigations [3].

As in the earlier investigation, the determination was based on the increase of electro-conductivity of aqueous solutions of chlorine after dilution.

The apparatus and procedure were as follows.

Chlorine water and pure distilled water were placed in 10-litre Mariotte bottles situated in a wooden tank 1.3 m above the level of experimental table. Water and chlorine water passed at constant rate and entered through a mixing chamber into a tube of 11 mm diameter, in which 4 pairs of platinated electrodes, $5 \times 10\ mm$, were installed at the distances of 12, 32, 57 and 95 mm respectively. The mixing arrangement, according to Schmid [3], consisted of 2 jets, mounted tangentially at the entrance of water into the somewhat enlarged part of the observation tube. In front of the mixing chamber and behind the electrodes were installed thermometers and taps for testing the chlorine content. The solution passed into a calibrated vessel for measuring the volume V collected during the time T, registered by a stop-watch. The volumes v_1, v_2, v_2, v_4 enclosed between the mixing chamber and the middle-line of each pair of electrodes were determined by calibration with water. The time elapsed after the mixing was determined for each pair of electrodes by the ratio $\frac{vT}{V}$. The conductivity was measured by the usual apparatus of Kohlrausch with Wheatstone bridge, a telephone and a switch for making contact with any pair of electrodes.

The experiments were carried out at about 0° and at room temperature (17.5—18°.5). In the first case, the bottles, all connections and the measuring tube were placed in melting ice for 1—2 days prior to the experiment. We did not obtain exactly 0° owing to large amounts of liquids. The temperature in each individual experiment was however quite constant.

The concentrations of hydrochloric acid corresponding to the given conductivity were determined by interpolation of the tabular values ([4]).

Experimental Results

We have found that the conductivity of chlorine water increases during about 1 second after dilution at low temperature and during 0.2—0.3 seconds at 18°*.

Table 1 shows the changes in specific conductivity λ (in reciprocal Ohms) and the concentrations (mol/l) of hydrochloric acid x in three experiments. The initial and final values of concentrations of HCl x_0 and z were calculated by means of Iakovkin constants of hydrolysis of chlorine K ([5]) and the analytical concentarions of chlorine in chlorine water before (A) and after (a) dilution.

By plotting the concentrations of hydrochloric acid against time, it is easy to find that the half period of the hydrolysis of chlorine is 0.15 sec. at 1°.2 and 0.03 sec. at 18°.

The mathematical interpretation gives a rather complicated expression owing to the reversibility of the reaction of hydrolysis of chlorine:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl'. \qquad (1)$$

Hence

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = m[Cl_2] - n[HOCl][H^{\cdot}][Cl'].$$

As

$$\frac{[HOCl][H^{\cdot}][Cl']}{[Cl_2]} = \frac{x^3}{a-x} = K,$$

hence, according to the well-known relation, $\frac{m}{n} = K$.

Therefore,

$$\frac{dx}{dt} = m(a-x) - \frac{mx^3}{K} = m\left(a - x - \frac{x^3}{K}\right). \qquad (2)$$

After integration we obtain

$$mt = \frac{K}{3z^2+K}\left\{\ln\frac{z-x_0}{z-x} + \frac{1}{2}\ln\frac{x^2+zx+\frac{Ka}{z}}{x_0^2+zx_0+\frac{Ka}{z}} + \right.$$

$$\left. + \frac{3z}{\sqrt{3z^2+4K}}\left(\operatorname{arctg}\frac{2x+z}{\sqrt{3z^2+4K}} - \operatorname{arctg}\frac{2x_0+z}{\sqrt{3z^2+4K}}\right)\right\}. \qquad (3)$$

In calculating our experiments by means of this equation, we found that the value of m decreases with the time. Therefore, we also calculated the velocity coefficient by means of the differential equation (2): this coefficient is designated below as m_Δ. In Table 1 time is given in seconds, but the coefficient m is calculated in minute, mol/l units.

---

* Therefore, the reaction of hydrolysis of chlorine has proved to be more rapid than it was supposed in the paper of Šilov and Kupinskaja ([1]). The observed slight increase of conductivity may be explained by insufficient mixing of liquids.

Table 1

Experiment 12
$A = 0.0716$, $a = 0.00881$
1.2°, $K = 1.64 \cdot 10^{-4}$

t	$10^3\lambda$	10^3x	m	m_Δ
0	—	2.45	—	—
0.11	1.133	4.25	(192)	178
0.22	1.286	4.88	137	94
0.37	1.442	5.45	122	81
0.6	1.570	5.96	101	68
∞	—	6.85	120	

Experiment 13
$A = 0.0716$, $a = 0.0131$
1.2°, $K = 1.64 \cdot 10^{-4}$

t	$10^3\lambda$	10^3x	m	m_Δ
0	—	3.71	—	—
0.08	1.533	5.8	(208)	204
0.16	1.735	6.6	163	116
0.26	1.932	7.35	124	104
0.43	2.10	7.95	117	81
∞	—	9.0	135	

Experiment 15
$A = 0.0564$, $a = 0.0122$
17.6°, $K = 3.63 \cdot 10^{-4}$

t	$10^3\lambda$	10^3x	m	m_Δ
0	—	4.96	—	—
0.076	3.24	8.7	770	731
0.149	3.45	9.27	600	390
0.6	3.64	(9.79)	—	—
∞	—	9.69	—	—

As a probable mean value of many experiments we obtained $m_{1.2°}=125$ and $m_{18°}=7.10^2$

The latter value is less exact, for the velocity coefficient was calculated from values referring to the end of the reaction.

Besides, one must not forget the conventionality of our «constants», as they fall markedly with time.

2. The Velocity of Hydrolysis of Chlorine Deduced from the Chlorination of Phenol

As shown by Soper and Smith ([6]), it is possible to obtain the velocity of hydrolysis of chlorine from the other side of equation (1). The velocity of interaction of phenol and hypochlorous acid is independent of the concentration of phenol and obeys the equation:

$$-\frac{d[\mathrm{HOCl}]}{dt} = k[\mathrm{HOCl}][\mathrm{H^+}][\mathrm{Cl'}].$$

The velocity of the reaction of chlorination is obviously determined by the slow reaction of the formation of chlorine form hypochlorous and hydrochloric acids, the chlorine reacting with phenol much more rapidly. Therefore k is n of the first part of this paper.

For 25° Soper and Smith have established k as $2.15 \cdot 10^6$. Thus, the coefficient of the velocity of hydrolysis of chlorine * $m_{25°}=4.48 \cdot 10^{-4} \cdot 2.15 \cdot 10^6 = 0.96 \cdot 10^3$.

* Soper and Smith assume, apparently according to Lewis and Randall ([7]), the constant of Iakovkin at 25° to be $4.84 \cdot 10^{-4}$ and hence obtain the value of $m_{25°} = 1.06 \cdot 10^3$.

The results of Soper and Smith relate to a higher temperature than that of our experiments of the direct determination of the velocity of hydrolysis of chlorine. That is why we measured the rate of the chlorination of phenol at 0 and at 18°. The method of investigation was the same as that used in our laboratory in investigating the addition of hypochlorous acid to unsaturated compounds; it has been described in earlier publications (8).

In this investigation we met with some complications which had not been mentioned by Soper and Smith. It was confirmed that the rate of the reaction is nearly independent of the concentration of phenol. Thus, in two parallel experiments at 0°, where the concentrations of phenol differed 20fold, the values of k were $0.67 \cdot 10^6$ at higher and $0.64 \cdot 10^6$ at lower concentrations of phenol respectively.

However, the value of coefficient k depends on the concentration of hydrochloric and hypochlorous acids. This influence is explained by the fact that hypochlorous acid chlorinates phenol in the absence of hydrochloric acid. The general expression of the reaction may be represented by the equation:

$$-\frac{d[\mathrm{HOCl}]}{dt} = l\,[\mathrm{C_6H_5OH}]^p[\mathrm{HOCl}]^q + k[\mathrm{HOCl}]\,[\mathrm{H^+}]\,[\mathrm{Cl^-}].$$

To exclude the influence of the reaction with constant l, one must increase the relative portion of the second reaction in the common stream of the reactions. By this means, so rapid a course of the reaction is attained that exact measurements become difficult, particularly at higher temperatures.

Table 2 shows one experiment in detail, while Table 3 gives the mean values of constants for many experiments at 0°.

Table 2

Initial concentrations: HOCl 0.00510 = a, C_6H_5OH 0.00486, HCl 0.00097

t min	$a-x$ mol/l	$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$
0	0.00510	—
1.97	0.00153	0.610
3.07	0.00082	0.594
4.58	0.00039	0.56
5.17	0.00031	0.54
		0.6

$$k = \frac{0.6}{[\mathrm{HCl}]^2} = 0.64 \cdot 10^6.$$

In other experiments, the constant decreases with time in a similar way.

In order to obtain the true value of k, we extrapolate sufficiently the curve of values of k plotted against the concentrations of HCl, and obtain $k = 0.61 \cdot 10^6$ for 0°.

The extrapolated value of k for 18° is equal to $1.9 \cdot 10^6 \pm 0.15 \cdot 10^6$. The extrapolation is less certain, as the concentration of HCl in the experiment cannot be higher than $0.5—0.7 \cdot 10^{-3}$.

Table 3

10^3[HCl]	10^3[HOCl]	10^3[C_6H_5OH]	10^6k
0.157	5.0	4.9	1.7
0.257	5.0	4.9	1.1
0.32	4.7	4.9	0.88
0.38	4.9	4.9	0.86
0.50	4.8	4.8	0.75
0.97	5.1	4.9	0.64
1.36	5.1	97.2	0.63
1.75	4.9	4.8	0.62

The extrapolated temperature coefficient of the reaction of chlorination of phenol φ equals 1.9 per 10° between 0 and 18°. For a comparison with the direct determination of the rate of hydrolysis of chlorine, we calculated the value k for 1°.2 by means of φ. It was found to be $0.66 \cdot 10^6$.

Thus, $m_{1.2°} = 0.66 \cdot 10^6 \cdot 1.64 \cdot 10^{-4} = 108$.

For 18° we have $m_{18°} = 1.9 \cdot 10^6 \cdot 3.68 \cdot 10^{-4} = 698$.

Table 4 summarizes the results of the two methods of determining the velocity of chlorine hydrolysis.

Table 4

	$m_{1.2°}$	$m_{18°}$
Direct determination	125	$7 \cdot 10^2$
Chlorination of phenol	108	$7.0 \cdot 10^2$

The results of the two methods are in agreement, which, however, is somewhat accidental, as the values of the direct and the reverse reaction depend on the concentrations of reagents.

We have no data sufficient to give a solution of the question why the course of the hydrolysis of chlorine does not correspond to the stoichiometric equation.

Institute for Chemical Technology.
Ivanovo.

Received.
7. V. 1936

REFERENCES

[1] Šilov and Kupinskaia, C. R. Acad. Sci. URSS, **2**, 222 (1935). [2] Hartridge and Roughton, Proc. Roy. Soc. A, **104**, 376 (1923). [3] Hartridge and Roughton, Proc. Roy. Soc. A, **107**, 654 (1925). B. **94**, 336 (1923). Proc. Cambridge Phil. Soc., **22**; 426 (1924); **23**, 450 (1926).—Halban u. Eisner, Helv. chim Acta, **18**, 724 (1935).—V. La Mer and Read, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 3098 (1930).— Millikan, Journ. Phys., **79**, 152, 158 (1933).—Roughton, Proc. Roy. Soc. A, **126**, 439, 470 (1930); B, **106**, 251, (1930).—Saal, Rec. Trav. chim. Pays Bas, **47**, 73, 264, 335 (1927).—Schmid, ZS. phys. Ch. A, **141**, 41 (1929); **148**, 321, 1930; ZS. f. Elektroch., **36**, 769 (1930).—Schmid und Gastinger, ZS. f. Elektroch., **39**, 573 (1933).—Thiel u. Logemann, Sitzungsber. d. Gesellschaft zur Beförd. ges. Naturwiss, Marburg, **69**, 50 (1934). [4] Critical Tables, **6**, 242 (1929). —Landolt-Börnstein Tabellen **2**, 1097 (1925).—Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 116, 199, (1898). [5] Jakovkin, ZS. phys. Ch., **29**, 655 (1899). [6] Soper and Smith, Journ. Chem. Soc., 1587 (1926). [7] Lewis u. Randall, Thermodynamik, 474 (1927). [8] Шилов и Каняев, ЖФХ, 5, 655 (1934); Труды Иван. химико-технол. ин-та, I, 21 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

CHIMIE PHYSIQUE

RAPPORTS ENTRE LA SATURATION ÉNERGÉTIQUE ET LA POLARITÉ DES MOLÉCULES

Par V. RASUMOVSKIJ

(Présenté par N. Semenov, de l'Académie, le 20. III. 1936)

La caractéristique essentielle de la saturation énergétique et de la polarité des molécules nous est donnée par le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes et par leur durée de séjour dans les sphères d'attraction de ces derniers. *

Quant à la relation de dépendance entre la saturation énergétique et la polarité des molécules, elle se présente de telle façon que plus sont grandes les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes des systèmes moléculaires, plus grand est aussi le degré d'ionisation des molécules, mais, d'autre part, plus grand est également le degré de mise en doublets des électrons de valence et par conséquent il en est de même de la saturation énergétique des molécules.

De la sorte, dans les molécules non saturées, plus fortement sera exprimée la polarité du système, d'autant plus faible devra être l'intensité des liaisons de valence principales.

Par contre, dans les molécules saturées, plus grande sera la polarité du système, d'autant moindre sera l'intensité des liaisons de valence coordinatrices.

Ainsi, la différence polaire C—O et C—N est plus grande que la différence C—C.

C'est pour cela que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes d'azote et d'oxygène seront plus grands que par rapport aux atomes de carbone.

De la sorte, les liaisons C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$N et C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$O doivent être ionisées plus fortement que les liaisons C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$C. En même temps, dans les systèmes moléculaires, les électrons de valence libres des liaisons C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$N et C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$O doivent présenter un degré plus élevé de mise en doublets que ceux des liaisons C$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\equiv}}$C.

---

* V. Rasumovskij, C. R. Acad. Sci. USSR, II, 2, 3, 9 (1936).

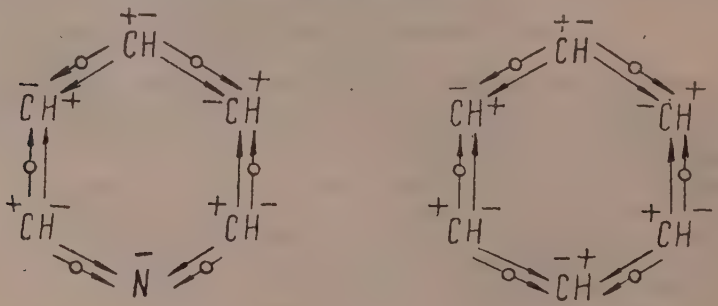
Il dérive de là que dans les molécules organiques les liaisons C≡N et C≡ doivent être plus saturées énergétiquement et moins aptes aux réactions d'association, que les liaisons C≡C [Vorländer(1)].

Pour la même raison dans les systèmes moléculaires conjugués du type de C≡C←C≡O la non-saturation énergétique et l'aptitude aux réactions des atomes de carbone «1—2» moins ionisés doivent être plus élevées que celles des atomes d'oxygène et de carbone «3—4» plus ionisés [Straus(2), Vorländer (3), Heintz (4)].

Puisque la différence polaire C—N est plus grande que celle de C—C, il est évident que dans les molécules non saturées, comme celles de la pyridine, l'intensité de la liaison de valence principale plus ionogène C—N doit être moindre que celles des liaisons de valence principales moins ionogènes C—C.

Certes, dans les molécules de pyridine, conformément à la plus grande durée de séjour et au degré plus élevé de rapprochement des électrons de valence vers l'atome d'azote que vers les atomes de carbone, la grandeur des forces de résistance intramoléculaire sera plus elevée que dans la molécule de benzène.

Par conséquent, le degré d'ionisation des atomes de la molécule de pyridine doit être plus élevé que pour la molécule de benzéne, mais, en revanche, l'intensite des liaisons de valence principales des atomes de carbone doit être moindre dans la molécule de pyridine que dans celle de benzène:



En vertu du fait que la différence polaire H—C est plus grande que H—B, BH_3 doit être bien moins fortement ionisé que CH_4.

D'autre part, le degré de mise en doublets des électrons de valence doit être bien moindre pour la molécule de BH_3 que pour celle de CH_4.

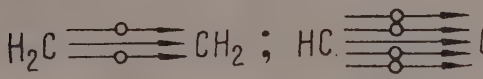
Et, en réalité, l'effet thermique se produisant à la formation de B_2H_6 est plus grand que pour l'association de deux molécules de méthane.

En conformité avec le fait que la force de résistance (c'est-à-dire la grandeur de la charge négative) opposée au rapprochement des électrons de valence de l'atome d'hydrogène du groupe CH est moindre que pour celui du groupe CH_2, la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone doivent être plus grands dans la molécule d'acétylène que dans celle d'éthylène.

Le degré d'ionisation de la molécule d'acétylène doit donc être plus élevé que celui de la molécule d'éthylène, mais pour les degrés de saturation énergétique des deux molécules données le rapport sera l'inverse.

En effet, d'une part, l'acétylène se dissout dans l'alcali, forme des sels divers et, d'autre part, l'aptitude aux réactions d'addition est plus nettement exprimée dans la molécule d'éthylène que dans celle de l'acétylène.

En juxtaposant les degrés d'activité chimique des radicaux libres: méthyle ($H_3\overline{\overline{C}}$; $\overset{+}{C}H_3$), diphényl-méthyle [$(C_6H_5)_2\,\overline{\overline{C}}H$; $\overset{+}{C}H\,(C_6H_5)_2$], triphényl-



méthyle [$(C_6H_5)_3\,\overline{\overline{C}}$; $\overset{+}{C}(C_6H_5)_3$], il est aisé de conclure qu'en vertu du moindre degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_3, la capacité de réaction la plus élevée doit être propre au radical le moins ionisé qu'est le méthyle [Paneth (5)].

Puisque le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH est moindre que vers l'atome de carbone non hydrogéné, l'aptitude aux réactions des radicaux moins ionisés du diphényl-méthyle doit être évidemment supérieure à celle des radicaux plus ionisés du triphényl-méthyle [A. Čičibabin (6)]. Par conséquent, de tous les radicaux en question, c'est les radicaux les plus ionisés du triphényl-méthyle qui doivent être les moins actifs chimiquement [M. Gomberg (7)].

L'introduction dans les molécules des radicaux libres, à la place des groupes phényliques, des groupes biphényliques ($C_6H_5—C_6H_4$) entraîne, en vertu de l'augmentation dans le système du nombre des atomes de carbone non hydrogénés et des valeurs plus grandes du degré de séjour et du degré de rapprochement des électrons de valence vers ces derniers que vers les atomes de carbone des groupes de CH, un accroissement des forces de résistance intramoléculaire des radicaux libres.

De là, dans la série des radicaux libres, le remplacement des groupes phényliques par les groupes biphényliques doit s'accompagner d'une part d'une augmentation du degré de mise en doublets des électrons de valence libres et d'une diminution de la non-saturation énergétique des atomes de carbone, notamment de ceux, non hydrogénés, figurant au centre, et d'autre part d'un accroissement du degré d'ionisation de leurs molécules.

Ainsi, par exemple, les radicaux triphényl-méthyle, *p*-biphényl méthyle, di-*p*-biphényl-phényl-méthyle doivent être moins ionisés que le radical tri-*p*-biphényl-méthyle, mais, en revanche, la non-saturation énergétique et par conséquent l'aptitude aux réactions des atomes centraux de C non hydrogénés doit, dans la série donnée de radicaux libres, augmenter progressivement à partir de la molécule de tri-*p*-biphényl-méthyle à celle de triphényl-méthyle [Schlenk(8)].

L'introduction dans les molécules de radicaux libres des groupes de $\overset{—+++}{C}H_3$ à la place des groupes phényliques doit, en vertu des valeurs bien moindres des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes de $\overset{—+++}{C}H_3$ que vers les atomes de C non hydrogénés et des groupes méthiniques, s'accompagner d'une franche diminution de la grandeur des forces de résistance intramoléculaire ainsi que du degré de mise en doublets des électrons de valence libres des molécules en question.

Il s'ensuit de là qu'un remplacement dans les molécules des radicaux libres des groupes phényliques par les groupes méthyliques doit être suivi tant d'une diminution du degré de mise en doublets des électrons de valence

libres et partant d'une augmentation du degré de non-saturation et d'activité chimique de leurs atomes de carbone centraux non-hydrogénés que d'une diminution du degré d'ionisation de leurs molécules [Marvel (9)].

Par suite de ce que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH sont plus grands que vers ceux des groupes CH_2, le degré d'ionisation des atomes de la molécule de benzène doit être plus élevé que pour la molécule d'éthylène.

Toutefois, le degré d'accouplement des électrons de valence libres et la non-saturation énergétique des atomes de carbone de la molécule d'éthylène devront être moindres que pour ceux de la molécule de benzène.

En conséquence, l'aptitude à la polymérisation et aux réactions d'association (HCl, HBr, Cl_2, Br_2,...) est plus nettement exprimée dans la molécule d'éthylène que dans celle de benzène.

Il est bien connu, d'autre part, que l'aptitude aux réactions de substitution,—de nitration et de sulfonation,—ainsi qu'à la réaction de Friedel-Krafts se présente de façon plus nettement tranchée dans la molécule de benzène que dans celle d'éthylène.

Il est donc tout naturel, vu que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH sont plus grands que vers ceux des groupes CH_2, que l'ionogénité et l'aptitude aux réactions de substitution soient dans la molécule moins non saturée énergétiquement du triméthyléthylène:

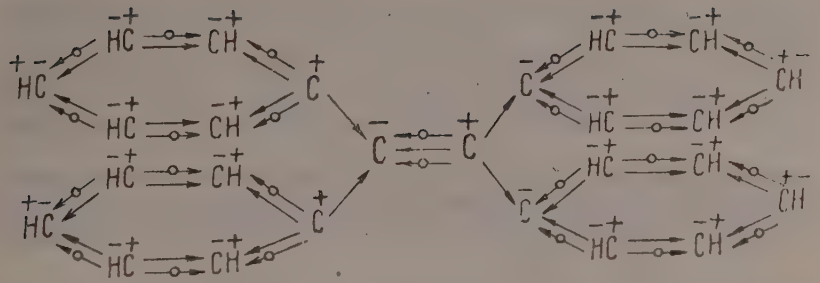
plus accentuées que dans celle d'éthylène, plus non saturée énergétiquement [Wieland (10)].

Quoique le nombre d'électrons de valence libres soit plus grand dans la molécule du benzène que dans celles du dihydro- et du tétrahydro-benzène, néanmoins, à cause de la valeur moindre des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone du groupe CH_2, la non-saturation énergétique des molécules moins ionisées du dihydro- et du tétrahydro-benzène doit être considérablement supérieure à celle de la molécule plus ionisée du benzène [Baeyer (11), Wieland (12), Roth (13), Stohmann (14)].

La distinction essentielle de la molécule de tétraphényl-éthylène d'avec celle du benzène consiste en ce que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone du squelette éthylénique y sont bien plus grands que vers ceux des groupes CH dans la molécule de benzène.

D'autre part, les forces de résistance intramoléculaires de la molécule de tétraphényl-éthylène sont bien supérieures à celles de la molécule de benzène.

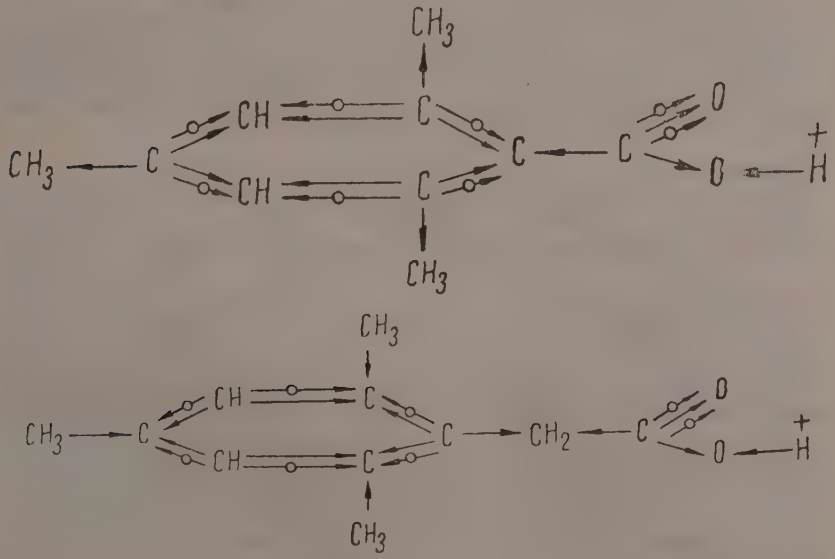
D'accord avec cela, le degré d'ionisation de la molécule de tétraphényl-éthylène doit être plus grand que pour celle du benzène en revanche, l'intensité des valences principales doit être sensiblement moindre pour la molécule de tétraphényl-éthylène que pour celle du benzène [Bauer (15), Behr (16)]:



L'analogue du benzène—le cyclo-octa-tétraène—passe en sa forme polaire et la plus stable à un degré de mobilité des électrons bien plus bas que le benzène ([17]). Par conséquent, le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de la molécule de benzène est bien plus grand que vers ceux de la molécule de cyclo-octa-tétraène.

On comprend donc que la molécule de cyclo-octa-tétraène doit être plus non saturée et moins ionisée que celle du benzène (R. Willstätter).

En juxtaposant les molécules des acides mésitylène-formique et mésitylène-acétique:



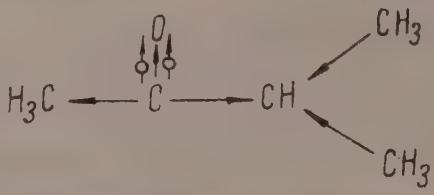
nous voyons que les électrons de la liaison de valence C—CH_3 se trouvent pour la molécule d'acide mésitylène-formique dans la sphère d'attraction des atomes de carbone des groupes méthyliques, tandis que pour la molécule d'acide mésitylène-acétique ils se trouvent dans celle des atomes de carbone non hydrogénés.

On voit donc qu'en vertu des valeurs bien moindres de la durée de séjour et du degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes de CH_3 que vers les atomes de carbone non hydrogénés, les forces de résistance intramoléculaire, le degré de mise en doublets des électrons de valence libres et partant aussi la saturation énergétique de la molé-

cule d'acide mésitylène-acétique doivent dépasser celles de l'acide mésitylène-formique.

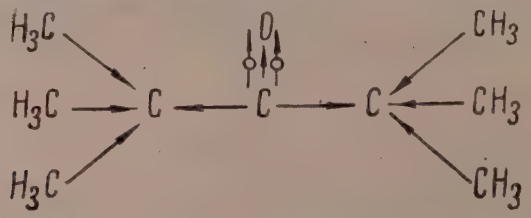
En même temps, le degré d'ionisation et le degré d'électropositivité de l'ion d'hydrogène doivent être bien plus élevés pour la molédule d'acide mésitylène-acétique que pour celle de l'acide mésitylène-formique [V. Meyer ([18])].

Par suite du fait que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone des groupes CH_3 sont bien moindres que vers l'atome de carbone des groupes CH et encore moindres que par rapport à l'atome de carbone non hydrogéné, le degré d'ionisation doit être sensiblement moindre pour la molécule $H_3C \leftarrow C \rightarrow CH_3$ que pour la molécule



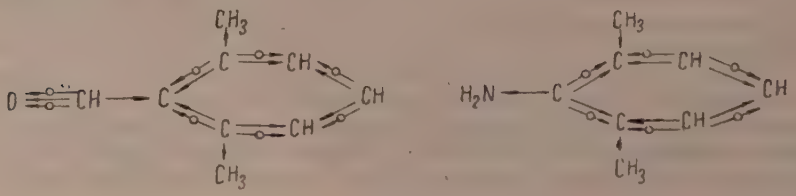
Toutefois, le degré de mise en doublets des électrons de valence libres et le degré de la saturation énergétique doivent être bien plus éleves pour la molécule de méthyl-isopropylcétone que pour celle de l'acétone (Petrenko-Kritčenko).

Il est évident que le degré d'ionisation de la molécule de méthyl-3-butyl-cétone doit être supérieur à celui de la molécule de méthyl - isopropyl - cétone, mais, en revanche, la non-saturation énergétique de la molécule de méthyl-3-butyl-cétone doit être inférieure à celle de la molécule d'isopropyl-cétone (Petrenko-Kritčenko). Mais l'effet le plus brusque de chute de la non-saturation énergétique et de hausse du degré d'ionisation a lieu au passage de l'acétone à l'hexa-méthyl-acétone:



En partant du fait que dans l'acétaldéhyde l'atome de carbone du groupe carbonylique est directement lié avec l'atome de carbone du groupe CH_3, et dans le benzaldéhyde avec l'atome de carbone non hydrogéné et pour autant que les forces de résistance intramoléculaire du système du benzlaldéhyde dépassent celles du système de l'acétaldéhyde, on voit que la liaison C ⋮≡⋮ O dans la molécule d'acétaldéhyde doit être moins ionogène et plus non-saturée énergétiquement que dans la molécule de benzaldéhyde [Ciamician ([19])].

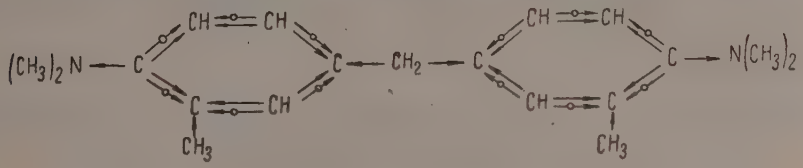
En juxtaposant les molécules de l'ortho-diméthyl-aniline et de l'ortho-diméthyl-benzaldéhyde:



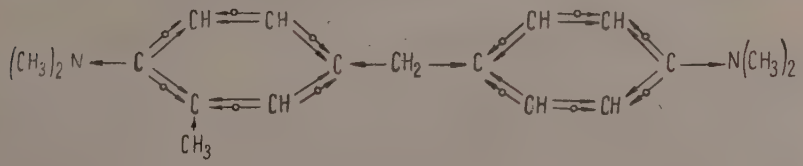
nous voyons que les électrons de la liaison de valence C—CH_3 se trouvent pour la molécule d'ortho-diméthyl-aniline dans la sphère d'attraction des atomes de C non hydrogénés, tandis que pour la molécule d'ortho-diméthylbenzaldéhyde ils se trouvent dans celle des atomes de carbone des groupes de CH_3.

C'est cet état de choses qui a pour conséquence que la molécule de de l'ortho-diméthyl-benzaldéhyde est plus non saturée énergétiquement que celle de l'ortho- diméthyl-aniline [Reich(20)].

Tout naturellement, vu que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone non hydrogénés sont plus grands que vers ceux des groupes méthyliques, la molécule



doit être plus ionisée et moins non saturée énergétiquement que la molécule



[Braun (21)]. Il est parfaitement clair que dans la molécule d'aniline aussi les deux groupes méthyliques se trouvant dans la position ortho feront plus nettement augmenter la saturation énergétique du système que l'unique groupe CH_3 [E. Fisher et Windaus (22)].

De ce que le temps de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH sont plus grands que pour celui de CH_2 il dérive directement que dans la molecule d'isopentane les atomes d'hydrogène sont plus ionisés que dans celle de pentane, mais en revanche, la provision d'énergie de l'isopentane doit être moindre que pour le pentane.

En effet, l'aptitude aux réactions de nitration de la molécule de l'isopentane dépasse celle du pentane (M. Konovalov) et la chaleur de combustion du pentane (842 cal) est supérieure à celle de l'isopentane.

Manuscrit reçu
le 20.III.1936

LITTÉRATURE CITÉE

[1] Vorländer, Lieb. Ann., **341**, 15 (1905). [2] Straus, Ber., **42**, 2875 (1909). [3] Vorländer, Lieb. Ann., **341**, 41 (1905). [4] Heintz, Lieb. Ann., **174**, 144 (1874). [5] Paneth, Ber., **62**, 1335 (1929). [6] A. Čičibabin, Journ. Soc. Chim. Russe. **39**, 162 (1907). [7] H. Gomberg, Ber., **33**, 3150 (1900). [8] Schlenk, Lieb. Ann., **372**, 1 (1910). [9] Marvel, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2840 (1928); **51**, 932 (1929). [10] Wieland, Ber., **53**, 301 (1920); **54**, 1770 (1921). [11] Baeyer, Lieb. Ann., 1890—1893. [12] H. Wieland, Ber., **55**, 2246 (1922). [13] Roth, Lieb. Ann., **407**, 145 (1915). [14] H. Stohmann, J. prakt. Chem., 1891—1893. [15] Bauer, Ber., **37**, 3317 (1904). [16] Behr, Ber. 3, 753 (1870). [17] V. Rasumovskij, Bull. Soc. Chim. France (5), **2**, 778 (1935); (5), 3 (1936). [18] V. Meyer, Ber., **27**, 1580 (1894); **28**, 1259, 1267 (1895). [19] Ciamician, Ber., 36, 1575 (1903). [20] Reich, Bull. Soc. Chim. France (4); **21**, 217 (1917). [21] Braun, Ber., **46**, 3470 (1913); **49**, 1101 (1916); **50**, 1651 (1917); 51, 282 (1918). [22] E. Fischer, Windaus, Ber., **38**, 345, 1967 (1900).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

BIOCHIMIE

LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ŒUFS DE *TAENIARHYNCHUS SAGINATUS* ET DE *DIPHYLLOBOTHRIUM LATUM*

Par I. A. SMORODINCEV et P. I. PAVLOVA

(Présenté par A. A. Richter, de l'Académie, le 25. V. 1936)

En déterminant la composition chimique du solitaire du bœuf on a établi une différence entre les parties cervicale et caudale (1), différence qui doit probablement être attribuée aux œufs murs contenus dans la partie caudale de ce parasite. Pour nous en assurer nous avons fait l'analyse chimique des œufs du *Taeniarhynchus saginatus* et du *Diphyllobothrium latum*.

Méthodes d'obtention et d'examen des œufs. Les parasites fraichement expulsés etaient lavés trois fois à l'eau distillée, soumis pendant 10 minutes à l'action d'une pompe à eau et ensuite pesés. Puis les vers étaient coupés longitudinalement en plusieurs pièces, les œufs en étaient extraits au moyen d'un scalpel et rincés à l'eau distillée. Ces œufs étaient lavés encore 7 à 10 fois à l'eau distillée et séparés par le procédé centrifuge sous le contrôle d'un microscope, jusqu'à disparition de toute opalescence. Les œufs de cestode large etaient rapidement asséchés au moyen d'une pompe à eau et ressemblaient macroscopiquement à du sable brun, tandis qu'au microscope on découvrait un faible mélange de stroma; quant aux œufs du solitaire du bœuf, ils étaient lentement asséchés, présentaient au point de vue macroscopique une masse de consistance crémeuse légèrement grisâtre et laissaient aperçevoir au microscope une grande quantité de stroma.

Immédiatement après le lavage toute la masse des œufs était pesée et on en séparait des portions pour déterminer l'humidité, la teneur en substances organiques et minérales, la quantité générale d'azote et de lipoïdes.

Les résultats des analyses d'œufs du cestode large sont donnés à la table 1.

La table 1 montre que le résidu sec des œufs est trois fois plus grand que pour le ver entier, principalement du fait des lipoïdes et des composés de l'azote.

Les œufs du solitaire du bœuf présentent une autre proportion: nous avons obtenu deux fois plus de résidu sec, cinq fois plus de lipoïdes et d'azote que dans le ver entier, avec la même quantité de cendre.

Table 1

Composition chimique des œufs du *Diphyllobothrium latum*

Numéro d'ordre	Poids	Humidité		Substances organiques		Cendre		Azote		Lipoïdes	
		%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %
1	0.4562	68.28	—4.32	30.42	+3.83	1.3	+0.15	—	—	—	—
2	0.4014	69.4	—3.2	29.7	+3.11	0.9	—0.25	3.6—3.5	+0.07	—	—
3	0.4837	71.7	—0.9	28.4	+1.81	0.9	—0.25	4.2	—0.63	3.65	+1.30
4	0.5396	73.88	+1.28	25.4	—1.19	0.80	—0.35	4.2—4.2	—0.63	5.22	—0.27
5	0.1850	71.2	—1.4	28.8	+2.21	—	—	—	—	5	—0.05
6	0.2670	81.29	8.69	16.84	—9.75	1.87	+0.72	5.26	—1.69	5.91	+0.96
	0.3883	72.6		26.59		1.15		3.57		4.95	
	Pourcentage moyen dans le ver entier	90.5		9.04		0.43		0.91		1.47	

Table 2

Composition chimique des œufs du *Taeniarhynchus saginatus*

Numéro d'ordre	Poids	Humidité		Substances organiques		Cendre		Azote		Lipoïdes	
		%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %	%	Écart de la moyenne, %
1	0.1336	79.94	—2.75	19.3	—2.91	0.67	—0.01	2.5	—0.92	—	—
2	0.3164	80.4	+3.21	19.97	—2.33	0.63	—0.03	5.4	+2.08	—	—
3	0.3148	78.63	+1.44	20.80	—1.5	0.57	—0.09	3.6	—0.28	8.06	+1.18
4	0.2817	67.88	—9.31	31.66	+9.36	0.46	—0.20	—	—	—	—
5	0.0914	80.8	—2.9	18.4	—3.9	1.6	+0.94	3.6	—0.28	—	—
6	0.2590	70.06	—7.13	29.4	+7.1	0.54	—0.12	3.65	+0.33	14.7	+7.82
7	0.1192	69.5	—7.7	29.97	+7.07	0.53	—0.13	4.2	+0.88	8.9	+2.02
8	0.2099	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	+0.38
9	0.4424	83.7	+6.5	15.94	—6.36	0.36	—0.30	2	—1.32	4.46	—2.42
10	0.2270	81.54	+4.35	18.24	—4.06	0.26	—0.40	3.7	+0.38	5.1	+1.78
11	0.5642	78.58	+1.39	21.10	—1.2	0.32	—0.34	2.45	—0.87	5.1	+1.78
12	0.2228	78.18	+1.09	20.48	—1.82	1.34	+0.68	2.54	—0.78	2.74	—4.14
	0.2652	77.19		22.30		0.66		3.32		6.88	
	Pourcentage moyen dans le ver entier	67.9		11.55		0.65		0.63		1.37	

Table 3

Pourcentage moyen de la composition des œufs

Dénomination des ténias	Humidité	Composition organique	Cendre	Azote	Lipoïdes
Dyphyllobothrium latum	72.6	26.59	1.15	3.57	4.95
Taeniarhynchus saginatus	77.19	22.30	0.66	3.32	6.88

D'accord avec leur aspect macroscopique, les œufs du *Diphyllobothrium latum* sont caractérisés par un plus fort résidu sec, contiennent près du double de substances minérales et une fois et demie moins de lipoïdes que ceux de *Taeniarhynchus saginatus*, la teneur en substances azotées étant la même pour les deux espèces.

Les analyses ont été exécutées avec la participation de A. F. Ivanova.

CONCLUSIONS

1. Les œufs du *Diphyllobothrium latum* et du *Taeniarhynchus saginatus* diffèrent considérablement par leur composition chimique des vers entiers.
2. Les œufs du *Diphyllobothrium latum* contiennent trois fois plus de résidu sec et de lipoïdes, quatre fois plus de substances azotées que le ver entier.
3. Les œufs du *Diphyllobothrium latum* contiennent deux fois plus de substances minérales que ceux du *Taeniarhynchus saginatus*.
4. Les œufs du *Taeniarhynchus saginatus* donnent deux fois plus de résidu et cinq fois plus de lipoïdes et des substances azotées que le ver entier.
5. Les œufs du *Taeniarhynchus saginatus* contiennent autant de cendre que le ver entier.
6. Les œufs du *Taeniarhynchus saginatus* sont plus tendres que ceux du *Diphyllobothrium latum*, contiennent moins de résidu sec, deux fois moins de cendre, mais une fois et demie plus de lipoïdes, la quantité de substances azotées restant la même.

Secteur Chimique de l'Institut Central
Tropique E. I. Marcinovskij.

Manuscrit reçu
le 25. V. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] I. A. Smorodintzev u. K. V. Bebeshin, Biochem. ZS, **276**, 271 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

GEOLOGY

ON THE *BRACHIOPODA* FROM THE TERTIARY SEDIMENTS OF THE WESTERN COAST OF KAMCHATKA

By L. V. KRIŠTOFOVIČ

(Communicated by A. A. Borissiak, Member of the Academy, 16. V. 1936)

The geological explorations of the western coast of Kamchatka organized by the Geological Petroleum Institute in the period from 1932 to 1934, resulted in rich paleontological collections among which some brachiopods were to be found. A monographic analysis of these collections led us to some stratigraphical conclusions and completed the faunal haracteristics of different series.

The current preconceived view according to which Tertiary brachiopods are considered of no stratigraphical significance, resulted in lack of attention to finds of these fossils and also in their being disregarded in descriptions of mollusc collections. But inasmuch as brachiopods in Paleozoic and Mesozoic are of great and even decisive importance in estabilishing the age of geological series and horizons, the significance of this class in the Tertiary formations requires further elucidation on the basis of factual data. Only careful collection of material accompanied by its scrupulous examination may lead us to a decisive conclusion.

Almost exhaustive data on the Tertiary stratigraphy and paleontology of the Western Kamchatka coast are given in W. S. Slodkewitch's work: «The Stratigraphy and the Fauna of the Tertiary Deposits of the Western Coast of Kamchatka. Part II», from where the author has borrowed the data concerning the age of different series and their names.

In the fauna complexes of the Tertiary sediment of the western coast of Kamchatka the brachiopods occupy a secondary place. The species already identified are distributed within the series of the normal section established for the Tighil district by B. F. Djakov as follows. The Kavrana series, the youngest of all is characterized by the presence of an abundant marine mollusc fauna. This series transgressively overlies the Wayampolka series and is made up of unconsolidated coarsegrained unsorted and obliquely stratified sandstones interbedded with partings of shells and conglomerates. This series consists of two parts. The age of the upper part corresponds to the Upper Pliocene. The inferior boundary of the lower member cannot be older than the Middle Pliocene or at any rate than the top of the Lower Pliocene. In the Kavrana series, the brachiopods are represented principally by the

family *Terebratellidae* and a few *Rhynchonellidae*. From the upper member, the following species have been identified: *Diestothris ochotensis* n. sp., *Terebratalia transversa* Sow. var. *elegans* n. var., *Coptothyris ovalis* n. sp., *Coptothyris* cf. *ovalis*, n. sp.

From the Kavrana series in general, the following species have been identified: *Terebratalia transversa* Sow. var. *coarse* n. var. *Diestothyris ochotensis* n. sp., *Hemithyris triangularis* n. sp., *Hemithyris* sp. indet.

The brachiopods described from the Kavrana series have close affinities with recent forms, but it is very characteristic that in this series no typical recent forms have been discovered, and the fossils with which we compare the Kamchatka shells do not occur beyond the limits of the Upper and the Middle Pliocene. The peculiar composition of the brachiopod fauna from the Kavrana series is probably also due to the physico-geographical conditions of their habitat, which seem to have been very favourable to animals and plants and to have promoted the development of new species and varieties. This peculiarity of the mollusc fauna from the upper member of the Kavrana series has been established by W. S. Slodkewitch, who has carried out an analysis of rich collections of molluscs.

The Wayampolka series, conformably overlying the Tighil series, is represented by compact brecciated silicious clays, argillaceous sandstones and sandstones dark-coloured when freshly broken and whitish in the weathered zone. The series may be divided into two members. The age of the upper one corresponds to the Upper and Middle Miocene, while the lower member belongs to the Middle Miocene and the top of the Lower Miocene.

The above-mentioned series is represented by the families *Lingulidae* and *Terbratulidae* and, more abundantly, by the family *Rhynchonellidae*. From the upper member the following species have been identified: *Terebratulina septentrionalis* Couth., *Hemithyris psittacea* Chemn. var. *alaskana* Dall, *Hemithyris* cf. *psittacea* Chemn. var. *woodwardi* Adams.

From the lower member, the following species have been listed: *Hemithris psittacea* Chemn. var. *woodwardi* Adams, *Lingula hians*

The specific composition of the brachiopod fauna occurring in this seires is quite different from that of Kavrana series. Not a single new species has been discovered here. All the forms occurring in this series are well known from the Neogene of Japan and Alaska and except *Hemithyris psittacea* Chemn. var. *alaskana* Dall inhabit the modern seas, *Terebratulina septentrionalis* having been found at depths of up to 670 fathoms.

In the upper member of the series, a horizon characterized by the presence of deep-water mollusc species has been established. *Terebratulina septentrionalis* Couth is also referred to this horizon.

The Tighil series, unconformably overlying sediments of earlier origin, consists of gray sandstones interbedded with argillaceous sandstones and dark-gray clays. Along the strike, the upper horizons of the Tighil series grade into the horizons of the Wayampolka series.

The upper boundary of the series is somewhat lower than the middle of the Middle Miocene, while its lower boundary is in the Lower Miocene.

In the Tighil series, brachiopods are known from only one horizon, which composed of conglomerates and is referred to the upper member of the series. In the conglomerate horizon, brachiopods are rather abundant, and we succeeded in identifying the following species: *Gryphus uva* Brod, *Terebratulina* cfr. *japonica*, Sow., *Megerlina* (?) *puchliana* n. sp.

Gryphus uca Brod. is unknown in the fossil state, while *Terebratulina japonica* Sow. is known to range in Japan from the Miocene to the present period.

These species, with the exception of the new one, inhabit the neritic zone, which is in good agreement with the shallow-water charater of the mollusc fauna as well as with the composition of the sediments forming the Tighil series.

The Kovachin series conformably overlies the Khrebtovo-Utkholok series and consists of black, dark, dark-gray and brown argillaceous and arenaceo-argillaceous shales containing marl concretions. The age of the Kovachin series is referred to the Upper Oligocene. Only two species, which seemed to belong to the genus *Hemithyris* (*Rhynchonellidae*), have been identified from the Kovachin series viz. *Hemithyris (?) peariformis* n. sp., *Hemithyris* (?) *kovatchensis* n. sp.

We do not know of any forms with which *Hemithyris* (?) *peariformis* n. sp. could be compared. *Hemithyris* (?) *kovatchensis* n. sp. bears an outward resemblance to some recent shells with peculiarities characteristic of the Paleozoic genera.

Our analysis of the Tertiary brachiopods has revealed a regularity in the distribution of species in the individual series of the section.

Thus, 1) each series has a quite different specific composition of fauna; 2) the family *Terebratellidae* with the exception of a species, whose identity however, is uncertain, from the Tighil series is represented only in the Kavrana series; 3) the brachiopods from the Kavrana series that are identified as new varieties resemble very much recent forms, but typical modern species are absent from these series; 4) all the forms discovered in the Wayampolka and Tighil series, with the exception of one new species, inhabit the modern seas and are almost all known from the Neogene of Japan and Alaska; 5) the brachiopods from the Kovachin series are new species, like most molluscs described from this series.

Petroleum Institute.
Leningrad.

Received
16. V. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS.
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

GENETICS

AN INVESTIGATION OF CHROMOSOME MORPHOLOGY IN THE GENUS *GOSSYPIUM*

By L. G. ARUTJUNOVA

(Communicated by N. I. Vavilov, Member of the Academy, 21. V. 1936)

A karyological investigation of the genus *Gossypium* is of great significance, especially in connection with existing theories on the origin of its two chief groups, the so-called New-World and Old-World cottons.

During recent years there have been published a considerable number of cytological papers dealing with the chromosome numbers and meiosis of hybrids between these two groups, but there are scarcely any published data on chromosome morphology in *Gossypium*. Somatic plates of chromosmes of various species of *Gossypium* reproduced in a number of papers ([1], [2], [3], [4], [5]) show no differentiation. In Skovsted's latest paper ([6]) in which he makes use of G. A. Lewitsky's method, he gives plates of chromosomes showing more or less differentiation, but he makes no attempt to analyse their morphological differences. The only paper on the morphology of cotton chromosomes giving more definite data is that of P. A. Baranov and K. A. Mikhailova ([7]). These investigators established 12 types of primary and secondary chromosome differentiation.

The scarcity of data on chromosome morphology in *Gossypium* is due largely to inadequacy of fixation methods, which play a decisive role in such investigations ([9]). According to Baranov, the best results, as regards differentiation of chromosomes and hence establishing their various types, are obtained by using Lewitsky's fixative instead of Navashin's, which is ordinarily applied. Skovsted, as we have seen, has also come to the same conclusion.

However, since the publication of Lewitsky's first papers on the morphology of chromosomes ([9], [10]) the methods of chromosome fixation have been further elaborated, and Lewitsky has developed a whole series of new fixatives more highly perfected than the original «weak chromic formalin» ([11]).

I undertook the task of utilizing these new fixatives in order to bring out as many of the differentiations in cotton chromosomes as possible and, by thus determining the individual chracteristics of each chromosome in the sets, to draw up at least preliminary idiograms for the two characteristic forms of *Gossypium*. For this purpose, I tested two fixatives proposed by Lewitsky—a «strong chromic formalin» a «platinic formalin» in different

combinations. Two species of cotton were subjected to investigation, viz. *Gossypium herbaceum* ($2n = 26$) and *G. hirsutum* ($2n = 52$).

Of the two fixatives tested the «platinic formalin» solution (4a and 4) proved more satisfactory for cotton [11].

In the investigation of *Gossypium herbaceum* all the chromosomes in its set were analysed and classified into 13 types, of which 7 showed secondary differentiations in the form of satellites, heads, and secondary segments. All

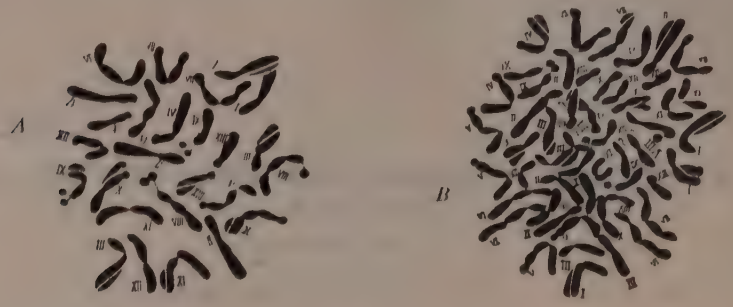


Fig. 1.

these types of chromosomes are depicted and numered on the plate (Fig. 1, *A*). For the sake of greater clarity the chromosomes of this plate have also been arranged in numerical order (Fig. 2*A*).

The chromosome types *I*, *II*, and *III*, which closely resemble one another morphologically, differ from one another in the size of their arms, as may be verified by exact measurement. Types *IV*, *X*, *XI* and *XII* are also morphologically similar, differing from one another in size. The chromosomes which are more complex in their construction (types *V*, *VI*, and *VII*) also show a certain similarity. The two types of chromosomes with satellites, *VIII* and *IX*, differ not only in the size of body and in the character of differentiation but also in the size of the satellites. The satellite of the small, bi-armed chromosome is much smaller than that of the large chromosome. All that has been here stated with respect to the duplication of chromosome pairs in *G. herbaceum* may be regarded as a confirmation of Skovsted's hypothesis as to the polyploid character of Asiatic cottons.

In general, as regards the size of chromosomes, it should be noted that in *G. herbaceum* about one third of the chromosomes (types *IX*, *X*, *XII*, *XIII*) are much smaller than the others. Skovsted, on the other hand, on the basis of measurements made by him of chromosome of this group of Gossypium ($2n = 26$), maintains that the chromosomes of this group are more of less equal in size. Unfortunately, Skovsted does not mention what method he employed in measuring the chromosomes, a factor of vital significance.

In this same paper Skovsted gives data as to the size of chromosomes in *G. barbadense*, which, according to him, has 26 large and 26 small chromosomes in its set. On the basis of these, Skovsted comes to the conclusion that New-World species of cotton with 52 chromosomes are amphidiploids which originated in each specific case as the result of a doubling of the chromosome number in a hybrid between two species, one of which was Asiatic cotton with large chromosomes and the other an unknown species with small chromosomes.

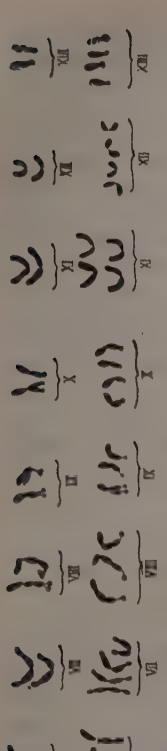


Fig. 2.

As regards this hypothesis of Skovsted's, it should be noted, first of all, that the data used by him as a basis have not been decidedly confirmed by our investigation. This will be clear from the following.

In Fig. 1, *B* is shown a plate of chromosomes of a 52-chromosome species, *G. hirsutum*, with the same magnification as that used for *G. herbaceum* Fig. 1 *A*). By comparing these two figures (Fig. 1, *A* and Fig. 1, *B*) it is clear, first of all, that the chromosomes of the 52-chromosome species are in general somewhat smaller than those in the 26-chromosome species. As regards differences in size among the chromosomes in the *G. hirsutum* plate, these exist, but are in exact conformity with the differences in *G. herbaceum*.

As a result of an examination of a large number of plates of *G. hirsutum*, there were found all the types of chromosomes encountered in *G. herbaceum*, and all these types were represented in the somatic set, four of each type. The only exceptions were the satellited chromosomes, which in different plates appeared in different numbers (up to six). Probably, the corresponding sets of four chromosomes are also present in *G. hirsutum*, but we are not able to see all their components in one plate, either because they happen to lie in a poor position on the plate or because their satellites readily lose their colour.

In Fig. 2, *A* are shown all the types of *G. herbaceum* chromosomes appearing in Fig. 1*A*. In Fig. 2, *B* (below Fig. 2, *A*), opposite each type of *G. herbaceum* are shown the similar types of *G. hirsutum*, in fours. The largest number of satellited chromosomes found in one plate was six.

The large number of chromosomes in *G. hirsutum* and their relatively small size considerably increases the difficulty of investigating this species. Moreover, the degree of differentiation of the chromosomes is not the same in all plates, and, therefore, it is difficult to find a plate in which all the chromosomes of each type are fully and identically represented and well arranged. Consequently, in Fig. 2, *B* the different groups of four representing the various types have been taken from those plates where all numbers of each respective group were most clearly differentiated. All these groups of four were, however, also established on one and the same plate, as may be seen from Fig. 1, *B*.

It thus appears that 52-chromosome cotton has in its set both large and small chromosomes but that it shares this property with Asiatic cotton, having twice as many of each type of chromosomes as the latter. Hence, there is no foundation for the hypothesis that its chromosome set is composed of two distinct sets differing on the size of their chromosomes and belonging to two different species.

It should be noted in addition that Skovsted shows the small and large chromosomes of *G. barbadense* as differing in diameter as well*. In the first place, this is not actually the case (at least, nor for the 52-chromosome *G. hirsutum*) as may be seen from Fig. 1, *B*; and, in the second place, it is in opposition to the basic law of the constancy in diameter of all the chromosomes in a set ([12]). Moreover, even if the chromosomes of two species used in a cross should differ in thickness, in the resulting hybrid the chromosomes would all become alike in this respect, as M. S. Navashin([13]) has shown. Hence, also from this angle Skovsted's data and his hypothical conclusions derived there from meet with sharply conflicting evidence.

The preliminary data on chromosome morphology in *G. herbaceum* and *G. hirsutum*, which we have summarized in this report lead us to the conclusion that, if our 52-chromosome *Gossypium* is an amphidiploid, it is made up of two very closely related species having chromosome sets very similar morphologically to each other.

I wish to acknowledge with deep gratitude the constant aid and direct guidance which Professor G. A. Lewitsky rendered me during the entire course of this investigation.

Cytoogical Laboratory,
Institute of Plant Industry.
Detskoye Selo, near Leningrad.

Received
21. V. 1936.

REFERENCES

[1] A. Skovsted, Ann. of Bot. XLVII (1933). [2] Skovsted, Journ. Gen. **28**, No 3 (1934). [3] E. Longley, Journ. Agr. Res., **46** (1933). [4] J. Davie, Journ. Gen., *28*, No 1 (1933). [5] J. Webber, Journ. Agr Res., **49**, No 3 (1934). [6] A. Skovsted, Journ. Gen., *30*, No 3 (1935). [7] П. А. Баранов и К. М. Михайлова, Бюлл. ПИХИ, № 5 (1930). [8] П. А. Баранов, Генетика, селекция и семеноводство хлопчатника (1933). [9] Г. А. Левитский, Тр. по пр. бот., ген. и сел., **27**, вып. 1, 19 (1931). [10] Г. А. Левитский, Тр по пр. бот., ген. и сел., **27**, вып. 1, 175 (1931). [11] G. A. Lewitsky. C. R. Acad. Sci. URSS, IV, No 3 (1934). [12] C. D. Darlington, Recent Advances in Cytology (1932). [13] M. S. Navashin, Cytologia, **5**, No 2 (1934).

* Cf. his data on the hybrid between *G. Davidsonii* and *G. Sturtii*, the former having small and the latter large chromosomes [(6), Fig 1—3].

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 1 (96)

ZOOLOGY

ON THE OCCURRENCE OF *SARDINOPS MELANOSTICTA*, TEMM et SCHL. IN THE WATERS OF EASTERN KAMCHATKA

By K. I. PANIN

(Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 17. V. 1936)

The Far-Eastern *Sardinops malanosticta* (Temm. et Schl.) is a fish of the southern seas spawning in the quite warm waters of the south-western parts of the Pacific Ocean. It makes long migrations that reach into the northern regions of the Japan Sea and the southern islands of the Kuril group. The range of *Sardinops melanosticta* is very large: in the south, Formosa; in the north, Cape Lazarev and Alexandrovsk in Sakhalin Island. Sometimes it is also found in the southern part of the estuary of the Amur ([1],[2]). On the Pacific Ocean side it is ordinarily found in summer along the eastern shores of Japan and in the southern islands of the Kuril group. It occurs probably also on the eastern coast of Sakhalin, which it may reach in the summer months by way of the La Pérouse Strait from the Japan Sea and by way of the southern Kuril Straits from the Pacific Ocean. Kronotsk and Avacha Bays on the eastern shores of Kamchatka are to be noted as the most northerly and most interesting places of its occurrence (reported in the fall of 1933 and 1934). Lindberg ([4]) mentions its occurrence in the Commanders' Islands.

The principal factor regulating and controlling the migrations of *Sardinops melanosticta* is the temperature of the water: *Sardinops melanosticta* as a typical pelagic fish is exposed to all the fluctuations of the thermal regime of the surface layers of the water. The range of thermal fluctuations under which it is found in our waters is from 8.5 to 20° C. When the temperature drops below 7.5° it usually disappears. The cooling of the surface layers of the water that occurs in fall leads to an exodus from the regions thus affected and initiates a fall migration to the south.

The quantitative distribution of the plankton seems to play a certain part in directing the summer migrations of *Sardinops melanosticta* from the south northward. Investigations of the productivity of plankton along the coasts of the Maritime Region (by S. I. Rakhmanov) showed that the quantity of plankton increases rapidly from south to north and is many times greater in the northern regions of the Japan Sea than in the southern.

The general migration routes towards the north are as follows: two great shoals form in the South China Sea, one of which enters the Japan Sea through the Tsusima Strait and continues northwards along the shores of Korea and coasts of the Maritime Region the second on approaching the southern coast of the Kiu-Siu Islands divides into two, which proceed northward along the eastern and western coast of Japan. In the norther part of the Japan Sea, the fish reach approximately the latitude of De Castri Bay and begin to return to the south, in the western parts of the Japan Sea they hug the coasts of the mainland.

The Northern limit of the occurrence of *Sardinops melanosticta* is usually considered to be the Nevelski Strait. Farther north than Cape Lazarev it is not, as a rule, to be found, although in some cases as for example, in August 1933, it appeared in great quantites in the southern parts of the Amur estuary, where it had never been noted before.

For those of the Fish that go around the eastern coast of the Japanese Islands the southern islands of Kuril group are considered to be the limit of migration. Our own collections and observations indicate that in certain cases the migration continues even farther to the north, to the eastern coast of the Kamchatka Peninsula, possibly reaching eastward to the Commanders' Islands.

Sardinops melanosticta was first found in the waters of the Bering Sea on the shores of Kamchatka in Kronotsk Bay in September 1933 (5). The first find was purely fortuitous—15 specimens were found caught in the trap of a seine set in the vicinity of the Zhupanovaya River. Until 1933 these fish had not been noted in the waters touching on Kamchatka.

As a result of a reconnaissance conducted in 1934 in the south-western parts of the Bering Sea along the coasts of Eeastern Kamchatka by the Kamchatka Regional Fishery Station, *Sardinops melanosticta* was discovered at a number of places in the coast: in the Kronotsk Bay, in the Morzhovaya Bay, in Avacha Bay and Avacha Inlet. In the region studied the fish was observed from the beginning of August up to the first part of November. It was taken in coast equipment and in drifters with gill nets as far as 10 to 15 miles from the shore. The catch with a cast net in Avacha Inlet was in some cases more than a hunderd pounds; some driftings gave more than 100 fish.

N. N. Spasski, a scientific worker of the Kamchatka Sea Station of the State Hydrological Institute, observed separate shoals of *Sardinops melanosticta* in the Morzhovaya Bay during the period September 6—16 1934. There were, in the bay, flocks of gulls (*Larus, Rissa*), of cormorants, as also many seals (*Phoca vitullina largha*); the bellies of killed seals were full of *Sardinops melanosticta* about 15 cm long. The temperature of the surface waters of the bay at the time the fish were observed (September 6—16) fluctuated from 8.5 to 13. 2° C. The same observer saw smaller shoals on September 16, 17 in the sea, between the mouths of the Zhupanovaya, Berezovaya and Semlyachek Rivers, especially in the vicinity of the last. In the belly of one cod, taken, in a net set across the Semlyachek River, there were found 22 partly digested *Sardinops melanosticta*. The fish was taken in nets in Kronotsk Bay still later—October 8. Takings of over 100 individuals during a night drift in the southern parts of Kronotsk Bay the 28th and 29th of September confirmed the presence of this fish in the sea. The surface temperature varied at the places of the catch from 9.7 to 10. 6° C.

In the Avacha Bay *Sardinops melanosticta* has been reported from the following places: 1) in the coastal waters of the sea (beyond the opening of

the Avacha Inlet)—takings with drift nets in August and September, 1934; 2) within the bounds of Avacha Inlet—takings with cast nets in the south-western parts of the inlet in October and in the north-western part of the inlet in October and the first part of November, 1934. Surface temperatures in the Avacha Bay at time of drifts were 11.9° (Augtst 9) and 9.2° (September 25).

A reconaissance for *Sardinops melanosticta* was begun during the 1935 season towards the end of July. The reconnaissance which included test takings with drift-nets and hydrological investigations, embraced the whole expanse of the southern parts of Kronotsk Bay and almost the whole of Avacha Bay, but not once during the whole season of 1935 was a *Sardinops melanosticta* taken. Analysis of the distribution of temperatures in the sea during the period July-October 1935 revealed a definite difference in the temperature regime as compared with 1933 and 1934. The general heating of the waters was less—apparently in connection with the cold and late spring in 1935—than in the two years immediately preceding, although, in some instances, the surface temperature reached 12—13° C.

We correlate the migration of *Sardinops melanosticta* to the latitude of Kamchatka with the northward movement of streams from the warm ocean currents. Temperature conditions corresponding to those ordinarily considered optimal for the appearing of *Sardinops melanosticta* do not prevail on the eastern coast of Kamchatka earlier than the middle of Juli or August, and at this time nothing hinders the migration and arrival of the fish. However, one must take into consideration the fact that the strength of the warm current of the Kuro-Siu is not constant but, on the contrary, is subjected to fluctuations from year to year. In our opinion, the appearance of *Sardinops melanosticta* along the coasts of Kamchatka must occur periodically, in those years when there is considerable heating of the waters of the eastern coasts of Kamchatka. The occasional occurrence in Kamchatka waters of other fish, as for example, in 1929, of *Engraulis japonicus* in the Avacha Inlet ([4]) is to be explained in the same way. It is quite possible that in some years *Sardinops melanosticta* may have even a commercial importance in Kamchatka waters.

In the Kamchatka waters there were only sexually immature fish of the younger age categories, with 2 or 3 annual rings on the scales, of sizes from 14.4 to 19.6 cm in absolute length. Attempts to define the racial affiliation of *Sardinops melanosticta* taken off in Kamchatka did not give results because of lack of information, for comparison, about the Japan Sea *Sardinops melanosticta* of equal age and size taken in Maritime Region. On comparing the data (average values of individual characters) on the younger categories of the Kamchatka *Sardinops melanosticta* with those on the older age categories of the Maritime Region *Sardinops melanosticta*, differences in a number of characters, both plastic and meristic, were to be observed, but the general question could not be settled in this way.

Kamchatka Regional Fishery Station.
Petropavlovsk in Kamchatka.

Received
17. IV. 1936.

REFERENCES

[1] А. Г. Кагановский, Дальневосточная сардина иваси, ТИРХ, (manuscript). [2] А. Г. Кагановский, Рыбное хозяйство Дальнего Востока, вып. XIII (1935). [3] С. М. Кагановская, Морфологическая характеристика сардины-иваси, ТИРХ, (manuscript). [4] Г. У. Линдберг, Природа, 5, 47—48 (1935). [5] В. В. Бооль и К. И. Панин, О нахождении иваси в камчатских водах, КОТИРХ (manuscript).